

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-182768

(43)Date of publication of application : 02.07.2004

(51)Int.Cl.

C08L101/00  
C08J 3/20  
C08K 7/18

(21)Application number : 2002-348106

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 29.11.2002

(72)Inventor : KIRITANI HIDENORI

## (54) RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition improved in heat resistance by using a crystalline thermoplastic resin composition and a fullerene.

SOLUTION: The resin composition comprises a crystalline thermoplastic resin and a fullerene. The fullerene is contained in an amount of 0.25 to 50 pts. wt. per 100 pts. wt. crystalline thermoplastic resin and has a mean particle diameter in the range of 0.001 to 30  $\mu$ m.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-182768

(P2004-182768A)

(43) 公開日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

C 08 L 101/00

C 08 L 101/00

4 F 0 7 0

C 08 J 3/20

C 08 J 3/20

C E R B

4 J 0 0 2

C 08 K 7/18

C 08 J 3/20

C E Z

C 08 K 7/18

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願2002-348106 (P2002-348106)

(22) 出願日

平成14年11月29日 (2002.11.29)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都港区芝五丁目3番8号

(74) 代理人 100101203

弁理士 山下 昭彦

(74) 代理人 100104499

弁理士 岸本 達人

(74) 代理人 100108800

弁理士 星野 哲郎

(72) 発明者 桐谷 秀紀

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番

地 三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 4F070 AA12 AA35 AA47 AA52 AA58

AB09 AC04 AD04 AE01 FA03

FA17 FB06 FB07 FC06

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】本発明は、結晶性熱可塑性樹脂組成物とフラーレン類とを用いることにより、耐熱性を向上させた樹脂組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明は、結晶性熱可塑性樹脂とフラーレン類とを有する樹脂組成物であつて、上記フラーレン類の含有量が、結晶性熱可塑性樹脂100重量部に対して0.25～50重量部の範囲内で含有され、かつ上記フラーレン類の平均粒径が0.001～30μmの範囲内であることを特徴とする樹脂組成物を提供することにより上記目的を達成するものである。

【選択図】 無し

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

結晶性熱可塑性樹脂とフラーレン類とを有する樹脂組成物であって、前記フラーレン類の含有量が、結晶性熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 0.25 重量部以上 50 重量部以下の範囲内で含有され、かつ前記フラーレン類の平均粒径が 0.001  $\mu\text{m}$  以上 30  $\mu\text{m}$  以下の範囲内であることを特徴とする樹脂組成物。

**【請求項 2】**

前記フラーレン類が、 $\text{C}_{60}$ 。及び  $\text{C}_{70}$ 。であることを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂組成物。

**【請求項 3】**

前記結晶性熱可塑性樹脂が、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、及びポリエーテルケトン系樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種類以上の樹脂であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の樹脂組成物。

**【請求項 4】**

結晶性熱可塑性樹脂およびフラーレン類を溶融混練して前駆組成物を得た後、さらに前記前駆組成物に結晶性熱可塑性樹脂を加えて溶融混練を行うことにより、結晶性熱可塑性樹脂およびフラーレン類を含有する樹脂組成物を製造することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、フラーレン類を含有する高強度かつ耐熱性に優れた樹脂組成物、およびその製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

1990 年に  $\text{C}_{60}$ 。の大量合成法が確立されて以来、フラーレン類（本発明においてフラーレン類とは、フラーレン及びフラーレン誘導体をいう。）に関する研究が一層精力的に展開されるとともに、フラーレン類の用途開発が望まれている。これら用途のうちでも、電気電子機器、自動車、建築資材、工業機械の部品など様々な製品へ応用される樹脂組成物への適用は、フラーレン類の用途として大きく期待される分野の一つである。

**【0003】**

上記樹脂組成物に用いる樹脂としては、様々なものが考えられるが、用途が多種多様である面からは結晶性熱可塑性樹脂を挙げることができる。結晶性熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物の具体的な用途としては、電気電子機器、通信機部品、自動車部品、日用雑貨などの各種成形材料などを挙げることができる。

**【0004】**

結晶性熱可塑性樹脂およびフラーレンを用いる樹脂組成物としては、結晶化速度を速くするために、結晶性熱可塑性樹脂に対して炭素クラスターを 0.1~2000 ppm 配合させることが知られている（特許文献 1）。この特許文献においては、 $\text{C}_{60}$ 。等の炭素クラスターの含有量を 2000 ppm 以下とするのは、2000 ppm を越えると炭素クラスターの凝集により、樹脂の機械的特性が損なわれるからであるとしている。

**【0005】****【特許文献 1】**

特開平 10-310709 号公報（特許請求の範囲、段落 0009、表 1）

**【0006】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明者は、結晶化速度を速くするためにフラーレン類を用いるのではなく、フラーレン類を結晶性熱可塑性樹脂と共に用いることにより、樹脂組成物の耐熱性（熱安定性）が向上する可能性に着目した。樹脂組成物の耐熱性を向上させることは、電気電子機器、自動

10

20

30

40

50

車、建築資材、工業機械のいずれの用途でも望まれることであり、結晶性熱可塑性樹脂及びフラーレン類を用いた樹脂組成物で上記耐熱性の向上が達成できれば、フラーレン類を用いた樹脂組成物の用途が大きく開けるからである。

【0007】

しかしながら、本発明者の検討によれば、樹脂組成物中のフラーレン類の含有量が2000ppm以下では、結晶性熱可塑性樹脂を単独で用いた場合の耐熱性と変わらず、フラーレン類を添加しても耐熱性がほとんど改善されないことが判明した。このため、フラーレン類の添加量を増量することを試みたが、耐熱性を改善することはできなかった。

【0008】

このような実情のもと、本発明は、結晶性熱可塑性樹脂組成物とフラーレン類とを用いることにより、耐熱性を向上させた樹脂組成物を提供することを主目的とするものである。 10

【0009】

【課題が解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、フラーレン類の添加量を増量しても耐熱性が向上しない理由は、結晶性熱可塑性樹脂中に存在するフラーレン類の平均粒径が大きく、フラーレン類の分散が不十分となるためであるという知見を得た。上記知見に鑑み、本発明者は、結晶性熱可塑性樹脂中に分散するフラーレン類を特定の平均粒径の範囲に制御すると、フラーレン類を含有する樹脂組成物の耐熱性や機械的性質が改良できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。 20

【0010】

すなわち、本発明は、請求項1に記載するように、結晶性熱可塑性樹脂とフラーレン類とを有する樹脂組成物であって、上記フラーレン類の含有量が、結晶性熱可塑性樹脂100重量部に対して0.25重量部以上50重量部以下の範囲内で含有され、かつ上記フラーレン類の平均粒径が0.001 $\mu$ m以上30 $\mu$ m以下の範囲内であることを特徴とする樹脂組成物を提供する。

【0011】

本発明によれば、フラーレン類が結晶性熱可塑性樹脂100重量部に対して0.25重量部以上50重量部以下の範囲内と多量に含有されており、かつフラーレン類の平均粒径を0.001 $\mu$ m以上30 $\mu$ m以下の範囲内としているので、樹脂組成物の耐熱性や機械的性質を良好なものとすることができる。 30

【0012】

上記請求項1に記載された発明においては、請求項2に記載するように、上記フラーレン類が、C<sub>60</sub>及びC<sub>70</sub>であることが好ましい。樹脂に対する均一分散性が高くなるからである。

【0013】

上記請求項1または請求項2に記載された発明においては、請求項3に記載するように、上記結晶性熱可塑性樹脂が、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、及びポリエーテルケトン系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種類以上の樹脂であることが好ましい。これら結晶性熱可塑性樹脂は、工業的に入手が容易で、フラーレン類との相溶性にも優れた利点があるからである。 40

【0014】

本発明はまた、請求項4に記載するように、結晶性熱可塑性樹脂およびフラーレン類を溶融混練して前駆組成物を得た後、さらに上記前駆組成物に結晶性熱可塑性樹脂を加えて溶融混練を行うことにより、結晶性熱可塑性樹脂およびフラーレン類を含有する樹脂組成物を製造することを特徴とする樹脂組成物の製造方法を提供する。本発明によれば、予めフラーレン類を結晶性熱可塑性樹脂に分散させた前駆組成物を調製するものであるため、その後結晶性熱可塑性樹脂を添加して熱可塑性樹脂組成物を製造する際に、フラーレン類の分散を良く行うことが可能となり、フラーレン類の平均粒径を小さくすることが可能となる。これにより得られる樹脂組成物の熱的・機械的特性を向上させることができるように 50

なる。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の樹脂組成物およびその製造方法について、それぞれ分けて説明する。

【0016】

A. 樹脂組成物

本発明の樹脂組成物は、結晶性熱可塑性樹脂とフラーレン類とを有する樹脂組成物であって、上記フラーレン類の含有量が、結晶性熱可塑性樹脂100重量部に対して0.25重量部以上50重量部以下の範囲内で含有され、かつ上記フラーレン類の平均粒径が0.001 $\mu$ m以上30 $\mu$ m以下の範囲内であることを特徴とするものである。本発明において

10

は、このように比較的多量にフラーレン類が添加された場合でも、フラーレン類の平均粒径が十分に小さいことから、耐熱性や機械的特性の良好な樹脂組成物とすることができる。

【0017】

以下、本発明の樹脂組成物について、結晶性熱可塑性樹脂、フラーレン類等に分けて、それぞれ詳細に説明する。

【0018】

1. 結晶性熱可塑性樹脂

本発明に用いられる結晶性熱可塑性樹脂とは、X線回折、示差熱分析等により結晶性を有することが確認できる熱可塑性樹脂をいう。

20

【0019】

このような結晶性熱可塑性樹脂としては、本発明の効果を奏する限り特に制限されないが、塩化ビニリデン樹脂、フッ素系樹脂、シンジオタクチックポリスチレン、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、およびポリエーテルケトン系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種類以上の樹脂であることが好ましく、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、およびポリエーテルケトン系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種類以上の樹脂であることがより好ましい。

【0020】

30

本発明において用いられるポリエステル系樹脂としては、ジカルボン酸成分（例えば、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸など）とジオール成分（エチレングリコール、プロピレングリコールなどの直鎖 $C_2$  - 。アルキレングリコール；ジエチレングリコールなどのポリ（オキシ $C_2$  -  $C_4$ アルキレン）単位を含むグリコール；1,4-シクロヘキサジメチノールなど）との重縮合、オキシカルボン酸又はラクトン（ $C_3$  -  $C_{12}$ ラクトンなど）の重縮合、またはこれらの成分の重縮合などにより得られるホモポリエステル又はコポリエステルである。好ましいポリエステル系樹脂には、通常、飽和ポリエステル系樹脂、特に芳香族飽和ポリエステル系樹脂が含まれる。

【0021】

このようなポリエステル系樹脂には、アルキレンテレフタレート、アルキレンナフタレートなどのアルキレンアリレート（例えば、50~100重量%、好ましくは75~100重量%程度）とするホモポリエステル又はコポリエステル〔例えば、ポリアルキレンテレフタレート（例えば、ポリ1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート（PCT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレンテレフタレート（PPT）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）などのポリ $C_2$  -  $C_4$ アルキレンテレフタレート）、ポリアルキレンナフタレート（例えば、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどのポリ $C_2$  -  $C_4$ アルキレンナフタレート）などのホモポリエステル；アルキレンテレフタレート及び／又はアルキレンナフタレート単位を主成分（例えば、50重量%以上）として含有するコポリエステル〕が含まれる。特に好ましいポリエステル系樹脂には、エチレンテレフタレート単位を主成分として含有するポリエチレンテレフ

40

50

タレート系樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートコポリエステル）、エチレンナフタレート単位を主成分として含有するポリエチレンナフタレート系樹脂（例えば、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンナフタレートコポリエステル）、ブチレンテレフタレート単位を主成分として含有するポリブチレンテレフタレート系樹脂（例えば、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートコポリエステル）が含まれる。

#### 【0022】

また、コポリエステルにおいて、共重合可能な単量体としては、 $C_2 - 6$  アルキレングリコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールなど）、ポリ（オキシ- $C_2 - 4$  アルキレン）単位を含むグリコール（ジエチレングリコールなど）、 $C_6 - 12$  脂肪族ジカルボン酸（アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸など）、芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸など）などが挙げられる。

#### 【0023】

なお、ポリエステル系樹脂は、溶融成形性などを損なわない限り、直鎖状のみならず分岐鎖構造を有していてもよく、架橋されていてもよい。また、液晶ポリエステルであってもよい。

#### 【0024】

ポリエステル系樹脂は、慣用の合成方法、例えば、エステル交換、直接エステル化法などにより製造することができる。なお、これらのポリエステル系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0025】

本発明においては、中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好適に用いられる。これら樹脂は、用途が広範で、フラーレン類を含有する樹脂組成物の対象樹脂として有効である。

#### 【0026】

また、本発明に用いられるポリアセタール系樹脂には、オキシメチレン基（ $-CH_2O-$ ）を構成単位とするポリアセタールホモポリマー、およびオキシメチレン基以外に他のモノマー単位を含有するポリアセタールコポリマーが含まれる。コポリマーにおいて、モノマー単位には、オキシ $C_2 - 6$  アルキレン単位（例えば、オキシエチレン基（ $-CH_2CH_2O-$ ）、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基などのオキシ $C_2 - 4$  アルキレン単位）が含まれる。モノマー単位の含有量は、ポリアセタール系樹脂全体に対して、例えば、0.01~20モル%、好ましくは0.03~10モル%程度の範囲から選択できる。

#### 【0027】

ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタール樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸又はそれらの無水物とのエステル化などにより安定化してもよい。

#### 【0028】

上記ポリアセタール樹脂は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、トリオキサン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1, 3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1, 4-ブタンジオールホルマールなどの環状エーテルや環状ホルマールを重合することにより製造できる。なお、これらのポリアセタール系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0029】

本発明においては、中でも、ポリアセタールコポリマーが好適に用いられる。

ポリアセタールコポリマーはポリアセタールホモポリマーと比較して熱安定性がよい利点

がある。

#### 【0030】

また、本発明に用いられるポリアミド系樹脂としては、ジアミンとジカルボン酸とから誘導されるポリアミド；アミノカルボン酸（アミノヘプタン酸、アミノウンデカン酸などの $C_{4-20}$ 。アミノカルボン酸など）、必要に応じてジアミン及び／又はジカルボン酸を併用して得られるポリアミド；ラクタム（ブチロラクタム、ピペラジン、カプロラクタムなどの $C_{4-20}$ 。ラクタムなど）、必要に応じてジアミン及び／又はジカルボン酸との併用により誘導されたポリアミドが含まれる。ポリアミドには、少なくとも2種の異なったポリアミド形成成分により形成されるコポリアミドも含まれる。

#### 【0031】

ジアミンとしては、脂肪族ジアミン（トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのトリ乃至デカメチレンジアミン）、脂環族ジアミン〔ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタンなど〕、芳香族ジアミン（フェニレンジアミン、メタキシリレンジアミンなど）が挙げられる。これらのジアミンは1種で又は2種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0032】

ジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸〔グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸などの $C_{4-20}$ 。脂肪族ジカルボン酸；二量体化脂肪酸（ダイマー酸）など〕、脂環族ジカルボン酸（シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸など）、芳香族ジカルボン酸（フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。

#### 【0033】

ポリアミド系樹脂としては、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12などの脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸および／又はイソフタル酸）と脂肪族ジアミン（例えば、ヘキサメチレンジアミンなど）とから得られるポリアミド、芳香族および脂肪族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸とアジピン酸）と脂肪族ジアミン（例えば、ヘキサメチレンジアミンなど）とから得られるポリアミド、脂肪族ジカルボン酸（ $\alpha, \omega$ - $C_{4-12}$ ジカルボン酸など）と芳香族ジアミンとから得られるポリアミド〔例えば、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド（MXD6）、スベリン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とパラキシリレンジアミンとから得られるポリアミド（PMD6）、スベリン酸とパラキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とN, N'-ジメチルメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、スベリン酸とN, N'-ジメチルメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸と1, 3-フェニレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸と4, 4'-ジアミノジフェニルメタンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミン及びパラキシリレンジアミンとから得られるコポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミン及びN, N'-ジメチルメタキシリレンジアミンとから得られるコポリアミド、4, 4'-ジアミノビフェニルとアジピン酸とから得られるポリアミドなど〕などが挙げられる。これらのポリアミド系樹脂は1種で又は2種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0034】

本発明においては、中でも、ナイロン6、ナイロン66が好適に用いられる。これら樹脂は、用途が広範で、フラーレン類を含有する樹脂組成物の対象樹脂として有効である。

#### 【0035】

本発明に用いられるポリオレフィン系樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの $\alpha$ -オレフィン（特に、 $\alpha$ - $C_{2-10}$ 。オレフィン）の単独又は共重合体が挙げられる。好ましいオレフィン系樹脂としては、エチレン単位を主成分（例えば、75

～100重量%)として含有するエチレン系樹脂(例えば、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体など)、プロピレン単位を主成分(例えば、75～100重量%)として含有するプロピレン系樹脂(例えば、ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-(メタ)アクリル酸共重合体など)などが挙げられる。オレフィン系樹脂は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0036】

本発明においては、中でも、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(3-メチル-1-ブテン)、及びポリ(4-メチル-1-ペンテン)が好適に用いられる。これら樹脂は、用途が広範で、フラーレン類を含有する樹脂組成物の対象樹脂として有効である。

10

#### 【0037】

本発明に用いられるポリフェニレンスルフィド系樹脂としては、例えば、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドケトン、ポリビフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホンなどが挙げられる。

#### 【0038】

また、本発明に用いられるポリエーテルケトン系樹脂としては、ポリエーテルケトンとポリ(エーテルエーテルケトン)等を挙げることができる。

#### 【0039】

以上の結晶性熱可塑性樹脂は、同一の系の樹脂または異なる系の樹脂の1種または2種以上を組み合わせて使用できる。

20

#### 【0040】

結晶性熱可塑性樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、通常、300以上、好ましくは400以上、より好ましくは500以上であり、一方、通常、 $1000 \times 10^4$ 以下、好ましくは $100 \times 10^4$ 以下、より好ましくは $30 \times 10^4$ 以下である。なお、本発明で用いられる数平均分子量は、従来公知の方法(例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法)を用いることにより測定できる。GPC法では測定する結晶性熱可塑性樹脂とともに溶媒を用いる必要があるが、用いる溶媒は、前記樹脂ごとに従来公知の溶媒を用いればよい。

#### 【0041】

これら結晶性熱可塑性樹脂の性状は、常温(25℃)、常湿(50%RH)で、通常固体である。

30

#### 【0042】

### 2. フラーレン類

本発明に用いられるフラーレン類としては、フラーレン、フラーレン誘導体、ならびにフラーレンおよびフラーレン誘導体の混合物を挙げることができる。

#### 【0043】

フラーレンとは球殻状の炭素分子であり、本発明の目的を満たす限り限定されないが、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{74}$ 、 $C_{76}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{80}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$ 、 $C_{86}$ 、 $C_{88}$ 、 $C_{90}$ 、 $C_{92}$ 、 $C_{94}$ 、 $C_{96}$ 、 $C_{98}$ 、 $C_{100}$ 等又はこれら化合物の2量体、3量体等を挙げることができる。

40

#### 【0044】

本発明において、これらフラーレンの中でも好ましいのは、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、又はこれらの2量体、3量体である。 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ は工業的に得やすく、また樹脂に対する分散性にすぐれているので特に好ましい。また、これらフラーレンの複数を併用してもよく、このように複数を併用する場合は、 $C_{60}$ および $C_{70}$ を併用することが好ましい。この組み合わせで用いることにより、樹脂に対する均一分散性が高くなるからである。

#### 【0045】

このように、 $C_{60}$ および $C_{70}$ を併用する場合、 $C_{60}$ を100重量部とした場合における $C_{70}$ の下限は通常5重量部以上であり、特に7重量部以上、中でも10重量部以上とすることが好ましい。上記範囲内で用いることにより、 $C_{60}$ と $C_{70}$ との相互作用が

50

良好となり、分散安定性が向上するからである。

【0046】

一方、同様にC<sub>60</sub>を100重量部とした場合におけるC<sub>70</sub>の上限は、通常100重量部以下であり、さらには90重量部以下、特に80重量部以下、中でも70重量部以下とすることが好ましい。C<sub>70</sub>の含有量を上記範囲内とすることにより、C<sub>60</sub>とC<sub>70</sub>との相互作用が不十分となり併用する意義が薄れる場合があるといった不都合を防止することができるからである。

【0047】

また、本発明に用いられるフラーレン誘導体とは、フラーレンを構成する少なくとも1つの炭素に有機化合物の一部を形成する原子団や無機元素からなる原子団が結合した化合物をいう。フラーレン誘導体を得るために用いるフラーレンとしては、本発明の目的を満たす限り限定されず、上記具体的に示したフラーレンのいずれを用いてもよい。フラーレン誘導体としては、例えば、水素化フラーレン、酸化フラーレン、水酸化フラーレン、ハロゲン(F、Cl、Br、I)化フラーレン等を用いることができる。

【0048】

なお、本発明においては、これらフラーレン誘導体の複数種類を併用しても構わない。

【0049】

このようなフラーレンは、例えば、抵抗加熱法、レーザー加熱法、アーク放電法、燃焼法などにより得られたフラーレン含有スートから抽出分離することによって得られる。この際、必ずしも完全に分離する必要はなく、性能を損なわない範囲でフラーレンの含有率を調整することができる。また、フラーレン誘導体は、フラーレンに対して従来公知の方法を用いて合成することができる。例えば、求核剤との反応(求核付加反応)、環化付加反応、光付加(環化)反応、酸化反応等を利用して、所望のフラーレン誘導体を得ることができる。

【0050】

このようにして得られたフラーレン類は、常温(25℃)、常湿(50%RH)では、通常粉末状の性状を有し、その二次粒径は、通常10nm以上、好ましくは50nm以上、より好ましくは100nm以上であり、通常1mm以下、好ましくは500μm以下、より好ましくは100μm以下である。

【0051】

### 3. 樹脂組成物

本発明の樹脂組成物は、上述した結晶性熱可塑性樹脂と、上記フラーレン類とを有するものである。以下、これら結晶性熱可塑性樹脂と上記フラーレン類との混合割合、樹脂組成物中のフラーレン類の平均粒径、および本発明の樹脂組成物にさらに添加することができる添加剤等について、それぞれ説明する。

【0052】

#### (1) 結晶性熱可塑性樹脂とフラーレン類との混合割合

本発明の樹脂組成物においては、結晶性熱可塑性樹脂100重量部に対して、フラーレン類が、0.25重量部以上50重量部以下の範囲内で含有されるものである。したがって、本発明における結晶性熱可塑性樹脂100重量部に対する上記フラーレン類の含有量の下限は、0.25重量部以上であるが、本発明においては特に、0.5重量部以上、中でも1重量部以上であることが好ましい。一方、結晶性熱可塑性樹脂100重量部に対するフラーレン類の含有量の上限は、上述したように50重量部以下であるが、本発明においては、特に30重量部以下であることが好ましく、中でも10重量部以下であることが好ましい。上記範囲内とすることにより、フラーレン類を結晶性熱可塑性樹脂中に均一に分散させることが可能となり、フラーレン類の平均粒径を上述した所定範囲に制御することも容易となるからである。また、フラーレン類が過度に多い場合は、得られる樹脂組成物が脆くなる場合もある。

【0053】

#### (2) 樹脂組成物中におけるフラーレン類の平均粒径

本発明においては、上述した範囲内で結晶性熱可塑性樹脂内に含有されるフラーレン類の平均粒径が、 $0.001\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の範囲内としたところに特徴を有するものである。本発明においては、平均粒径を上述した範囲内とすることにより、樹脂組成物の耐熱性や強度を向上させることができるのである。

#### 【0054】

フラーレン類は製造直後は粒子状の形態を有し、その粒度分布は数nmオーダーから数mオーダーの範囲( $10^{-9}\sim 10^{-3}\text{m}$ の範囲)と非常に広範にわたる。従ってこのようなフラーレンをそのまま用いると、樹脂組成物中でのフラーレン類の粒子径の分布が不均一となり、樹脂組成物の性能が安定しない。すなわち、粒径分布が広範なフラーレン類を樹脂組成物に含有させると、樹脂組成物において小粒径のフラーレン類が多数分布する領域は、耐熱性や機械的強度が高くなる。一方で、樹脂組成物中において大粒径のフラーレン類が少数分布する領域は、耐熱性や機械的強度の改善が得られにくい。このため、一つの製造ロット内又は複数の製造ロット間において樹脂組成物の性能が安定せず、実使用可能な樹脂組成物を得ることができなくなる。

10

#### 【0055】

ここで、樹脂組成物中に存在するフラーレン類のうち、樹脂組成物の性能を最も不安定にするのは、数十 $\mu\text{m}$ オーダー、より具体的には $30\mu\text{m}$ 程度よりも大きい粒径を有するフラーレン類である。このため、本発明においては、樹脂組成物中に存在するフラーレン類の粒径を $30\mu\text{m}$ 以下とする。

#### 【0056】

このように、結晶性熱可塑性樹脂中のフラーレン類の平均粒径を上述したような比較的小さな範囲とすると、結晶性熱可塑性樹脂中のフラーレン類の分散が良好となり、樹脂組成物の耐熱性や強度が向上するのは、以下の理由によるものと推定される。すなわち、通常樹脂組成物中では結晶性熱可塑性樹脂の高分子鎖とフラーレン分子が、所定の拘束あるいは結合(疑似架橋点)を有すると考えられている。フラーレン類の平均粒径を上述したような比較的小さな範囲とすると、フラーレン類の粒子の表面積が増大し、上述したような疑似架橋点がより多く形成されて、結晶性熱可塑性樹脂とフラーレン類との結合がより強固となる。これにより、機械的性質や耐熱性が向上するものと考えられる。

20

#### 【0057】

尚、本発明においてフラーレン類の樹脂組成物中での分散がよいとは、多数のフラーレン類の粒子が結晶性熱可塑性樹脂中に均一に存在することをいう。

30

#### 【0058】

本発明の樹脂組成物においては、上述したように、上記フラーレン類の平均粒径の上限は $30\mu\text{m}$ 以下であるが、特に $10\mu\text{m}$ 以下、中でも $5\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。なお、フラーレン類が結晶性熱可塑性樹脂中で均一に分散されるためには、平均粒径が小さい方が好ましいが、現実的には、下限値は $0.001\mu\text{m}$ となる。

#### 【0059】

本発明における平均粒径は、走査型電子顕微鏡(SEM)観察により、樹脂組成物の断面を観察して樹脂組成物中に存在するフラーレン類の凝集粒子30個の粒径を測定してその平均を計算する方法により得た値を用いることとする。

40

#### 【0060】

##### (3) 添加剤

本発明の樹脂組成物は、目的に応じて添加剤や充填剤等を含有していてもよい。

#### 【0061】

用いられる添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤(耐熱安定剤)、ドリッピング防止剤、離型剤、充填剤等が挙げられ、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。また、本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、他の添加剤、例えば、滑剤、可塑剤、難燃助剤、安定剤(紫外線吸収剤、耐候安定剤など)、着色剤(顔料、染料)、帯電防止剤、核剤、衝撃改良剤、摺動剤、分散剤、抗菌剤などを含有していてもよい。添加剤の効果を十分に発揮させるために、樹脂組成物全体の重量に対する添加剤の含有量は、通常10wt%以下

50

、好ましくは5 w t %以下、より好ましくは3 w t %以下とする。一方、上記添加剤を用いる効果を確実に発揮させるために、上記添加剤は通常0.01 w t %以上用いられる。

#### 【0062】

また、用いられる充填剤としては、機械的強度、耐熱性、寸法安定性、電気的性質の性能に優れた成形品を得るために、目的に応じて繊維状、粒子状、板状または中空状の充填剤等が挙げられる。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、更にステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属繊維状物などの無機質繊維状物が挙げられる。特に代表的な繊維状充填剤はガラス繊維、またはカーボン繊維である。なお、ポリアミド、フッ素樹脂、アクリル樹脂などの高融点有機質繊維状物質も使用することができる。粒子状充填剤としては、カーボンプラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、硅酸カルシウム、硅酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレイ、硅藻土、ウォラストナイトの如き硅酸塩、酸化鉄、酸化チタン、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他炭化硅素、窒化硅素、各種金属粉末等が挙げられる。粒子状充填剤としては、マイカ、ガラスフレーク、各種金属箔等が挙げられる。また、中空状充填剤としては、シラスバルーン、金属バルーン、ガラスバルーン等が挙げられる。これらの充填剤は、有機シラン、有機ボラン、有機チタネート等を使用して表面処理を施すことが好ましい。これらの充填剤は1種または2種以上併用することができる。

繊維状充填剤、特にガラス繊維またはカーボン繊維と粒子状または板状充填剤は特に機械的強度と寸法精度、電気的性質等を兼備する上で好ましい組み合わせである。

#### 【0063】

添加剤として充填剤等を用いる場合、充填剤等の効果を十分に発揮させるために、樹脂組成物全体の重量に対する充填剤等の含有量は、通常90 w t %以下、好ましくは70 w t %以下、より好ましくは60 w t %以下とする。一方、上記添加剤を用いる効果を確実に発揮させるために、上記添加剤は通常0.1 w t %以上用いられる。

#### 【0064】

#### 4. 製造方法

本発明の樹脂組成物は、いかなる製造方法で製造されたものであってもよい。

しかしながら、熔融混練法で製造された樹脂組成物は、加熱熔融状態でフラーレン類を混合しているので、結晶性熱可塑性樹脂の高分子鎖とフラーレン分子が、疑似架橋的なより強い拘束あるいは結合を有すると考えられ、この疑似架橋的作用により、機械的性質や耐熱性が向上すると推定される。したがって、本発明においては熔融混練法により製造された樹脂組成物が好ましいといえる。

#### 【0065】

なお、熔融混練法についての詳細は、後述する「B. 樹脂組成物の製造方法」の欄で詳細に説明するので、ここでの説明は省略する。

#### 【0066】

#### 5. 成形体

本発明の樹脂組成物は、プレス成形、押出成形、射出成形など公知の方法で成形体とすることができる。このような成形体は、フラーレン類が添加されていない樹脂組成物によるものと比較して、機械的性質や耐熱性にすぐれ、電気電子機器、自動車、建築資材、工業機械の部品など様々な製品に広く利用することができる。

#### 【0067】

#### B. 樹脂組成物の製造方法

次に、本発明の樹脂組成物の製造方法について説明する。

#### 【0068】

本発明の樹脂組成物の製造方法は、結晶性熱可塑性樹脂およびフラーレン類を熔融混練して前駆組成物を得た後、さらに上記前駆組成物に結晶性熱可塑性樹脂を加えて熔融混練を

行うことにより、結晶性熱可塑性樹脂およびフラーレン類を含有する樹脂組成物を製造することを特徴とするものである。すなわち、最終的に製造する樹脂組成物に用いる結晶性熱可塑性樹脂の一部とフラーレン類とをあらかじめ溶融混練しておき、フラーレン類を結晶性熱可塑性樹脂中に一次分散させる（一段目の溶融混練工程）。その後、残りの結晶性熱可塑性樹脂を投入して溶融混練を行うことにより、さらにフラーレン類の分散を行うのである（二段目の溶融混練工程）。

【0069】

この方法を用いることによって、フラーレン類の添加量を多くした場合においても、樹脂組成物中でのフラーレン類の凝集が起こりにくくなり、樹脂組成物中でのフラーレン類の平均粒径を良好に制御することができるようになる。

10

【0070】

上記一段目の溶融混練工程、すなわち前駆組成物を調製する際における結晶性熱可塑性樹脂中のフラーレン類の含有量の下限は、結晶性熱可塑性樹脂100重量部に対して、5重量部以上であることが好ましく、特に10重量部以上であることが好ましい。一方、その上限は70重量部以下とすることが好ましく、特に60重量部以下とすることが好ましい。この範囲とすることにより、二段目の溶融混練工程においてフラーレン類を良好に分散させることができるようになるからである。

【0071】

また、上記一段目の溶融混練工程においてフラーレン類を結晶性熱可塑性樹脂に添加する際には、フラーレン類は固体状態で添加しても、液体に溶解または分散させて添加しても、少量の液体で湿潤させて添加しても構わないし、同時に他の添加剤と混合して添加しても構わない。

20

【0072】

上記一段目の溶融混練工程及び二段目の溶融混練工程それぞれにおいて用いられる溶融混練方法としては、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、ブラベンダー、一軸押出機、二軸押出機等を用いる方法を挙げることができ、特に一般的に樹脂の溶融混練に用いられる方法であれば特に限定されるものではない。

【0073】

また、上記一段目の溶融混練工程及び二段目の溶融混練工程それぞれにおける溶融混練時の温度範囲は特に制限されず、結晶性熱可塑性樹脂の溶解温度と分解温度の間の適切な加工温度に合わせて自由に選択することができる。このような温度の下限は、通常、融点よりも5℃高い温度以上であり、特に融点よりも10℃高い温度以上、中でも融点よりも20℃高い温度以上であることが好ましい。

30

一方、上限としては、通常、融点よりも150℃高い温度以下であり、特に融点よりも100℃高い温度以下、中でも融点よりも50℃高い温度以下とすることが好ましい。この温度範囲とすれば、フラーレン類の結晶性熱可塑性樹脂中への分散が良好となるからである。

【0074】

上記一段目の溶融混練工程及び二段目の溶融混練工程それぞれにおける溶融混練を行う時間は、用いる装置によって異なるものの、通常は、10秒以上、好ましくは30秒以上、より好ましくは1分以上である。溶融混練の時間が過度に短いと、フラーレン類を結晶性熱可塑性樹脂中に十分に分散させることができなくなる場合がある。一方、溶融混練を行う時間は、フラーレン類の分散が良好に行うためには長い方が好ましいが、結晶性熱可塑性樹脂の熱劣化を防ぐためには、通常は2時間以下、好ましくは1時間以下、より好ましくは30分以下とする。

40

【0075】

上記一段目の溶融混練工程及び二段目の溶融混練工程における溶融混練の温度及び時間は、異なってもよいが、生産効率の点からは同一であることが好ましい。

【0076】

本発明の樹脂組成物の製造方法においては、溶融混練法を用いているので、加熱溶融状態

50

でフラーレン類を結晶性熱可塑性樹脂に混合している。したがって、結晶性熱可塑性樹脂の高分子鎖とフラーレン分子が、溶媒法等の方法に比べて、より強い拘束あるいは結合を有すると考えられ、この疑似架橋的作用により、機械的性質や耐熱性が向上すると考えられる。

#### 【0077】

本発明の樹脂組成物の製造方法において用いられる結晶性熱可塑性樹脂およびフラーレン類の種類と重量比、さらには各種添加剤等に関しては、上述した「A. 樹脂組成物」の欄で説明したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

#### 【0078】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

#### 【0079】

##### 【実施例】

以下に実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、樹脂組成物に用いた(A)フラーレン類、(B)カーボンブラック、(C)ポリエステル系樹脂、及び(D)ポリアセタール系樹脂は、以下のものを用いた。なお、実施例中で「部」とは「重量部」を意味する。

#### 【0080】

##### (A) フラーレン類

フロンティアカーボン社製(商品名:ミックスフラーレン、 $C_{70}/C_{60} = 37/100$ )のフラーレン類を用いた。以下の実施例では、MFと表記する。

#### 【0081】

##### (B) カーボンブラック

三菱化学社製(商品名:三菱カーボンブラック#30、粒子径30nm、窒素吸着費表面積 $74\text{ m}^2/\text{g}$ )のカーボンブラックを用いた。以下の実施例では、CBと表記する。

#### 【0082】

##### (C) ポリエステル系樹脂

三菱化学社製(商品名:GM700Z)のPET樹脂を用いた。以下の実施例では、PETと表記する。

#### 【0083】

##### (D) ポリアセタール系樹脂

三菱エンジニアリングプラスチックス社製(商品名:ユピタルF20-01、熔融温度:166℃)のポリアセタール樹脂を用いた。以下の実施例では、POMと表記する。

#### 【0084】

##### (実施例1)

PET:MF=90:10の重量比で秤量して、ドライブレンドした後、東洋精機製ラボプラストミルの異方向噛み合い式2軸押出機を用い、設定温度280℃、スクリュウ回転数100rpmで混練した。得られたサンプル(ペレット状)を10部用意し、さらにPET90部と混合し、再び、東洋精機製ラボプラストミルの異方向噛み合い式2軸押出機を用い、設定温度280℃、スクリュウ回転数100rpmで混練した。このようにして得た樹脂組成物中のMFの含有量は、PET100重量部に対して1.01重量部となる。

#### 【0085】

得られたサンプルを、約5mg秤量してTG-DTAによる耐熱性試験に供した。また、サンプル中のフラーレンの分散粒径を測定した。

#### 【0086】

<TG-DTA測定条件>

装置:セイコーインスツルメンツ社製TG-DTA320

試料量：約 5 m g

温度範囲：室温～5 0 0℃

昇温速度：1 0℃／分

ガス流量：空気 2 0 0 m L／分

得られた減量曲線から 1 0 w t %減量温度を読み取り、耐熱性の指標とした。

【0 0 8 7】

＜樹脂組成物中の分散粒径の測定条件＞

装置：走査型電子顕微鏡（SEM、日立株式会社製 System S-4100）

測定条件：加速電圧：3 k V／蒸着；Pt-Pd，約 4 μm

測定：SEM観察により樹脂組成物の断面を観察し、樹脂組成物中に存在するフラーレン 10  
類の凝集粒子 3 0 個の粒径を測定してその平均を計算した。

【0 0 8 8】

（実施例 2）

POM：MF = 9 0：1 0 の重量比で秤量して、ドライブレンドした後、東洋精機製ラボ  
プラストミルの異方向噛み合い式 2 軸押出機を用い、設定温度 1 9 0℃、スクリュウ回転  
数 1 0 0 r p m で混練した。得られたサンプル（ペレット状）を 1 0 部用意し、さらに P  
OM 9 0 部と混合し、再び、東洋精機製ラボプラストミルの異方向噛み合い式 2 軸押出機  
を用い、設定温度 2 5 0℃、スクリュウ回転数 1 0 0 r p m で混練した。このようにして  
得た樹脂組成物中の MF の含有量は、POM 1 0 0 重量部に対して 1. 0 1 重量部となる

20

【0 0 8 9】

得られたサンプルを、約 5 m g 秤量して TG-DTA による耐熱性試験に供した。また、  
サンプル中のフラーレンの分散粒径を測定した。

【0 0 9 0】

（比較例 1）

MF を全く加えないほかは、実施例 1 と同様に実施した。

【0 0 9 1】

（比較例 2）

MF の代わりに CB を用いたほかは、実施例 1 と同様に実施した。

【0 0 9 2】

（比較例 3）

MF を全く加えないほかは、実施例 2 と同様に実施した。

【0 0 9 3】

（比較例 4）

MF の代わりに CB を用いたほかは、実施例 2 と同様に実施した。

【0 0 9 4】

（比較例 5）

MF を、POM 1 0 0 重量部に対して 0. 1 重量部としたこと以外は実施例 2 と同様に実  
施した。

【0 0 9 5】

以上の実施例 1、2、比較例 1～5 の各樹脂組成物の測定結果を表 1 に示す。

40

【0 0 9 6】

【表 1】

表-1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
MF (wt %)	1	1	-	-	-	-	0.1
CB (wt %)	-	-	-	1	-	1	-
PET	99	-	100	99	-	-	-
POM	-	99	-	-	100	99	99.9
粒径 ( $\mu\text{m}$ )	-	2	-	-	-	-	-
耐熱性 10wt %減量温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	417	296	394	398	281	279	287

## 【0097】

## 【発明の効果】

本発明によれば、フラーレン類が結晶性熱可塑性樹脂100重量部に対して0.25～50重量部の範囲内と多量に含有されており、かつフラーレン類の平均粒径を0.001～30 $\mu\text{m}$ の範囲内としているので、樹脂組成物の耐熱性や機械的性質を良好なものとすることができるという効果を奏するものである。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 AA011 BB001 BB031 BB041 BB051 BB061 BB071 BB081 BB121 BB161  
BC031 BD101 BD121 CB001 CF061 CF071 CF081 CF181 CF191 CH091  
CL001 CL011 CL031 CL051 CL061 CN011 CN021 CN031 DA016 DD006  
DE006 DE016 FA086 FD016 FD036 GL00 GM00 GN00 GQ00